

УДК 546.83'131: 543.424

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ И ЛИТИЯ

А.Б.Салюлев, Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 22  
V.Strek@ihite.uran.ru

Поступила в редакцию 27 февраля 2006 г.

Возможность применения КР-спектроскопии как одного из мощных современных инструментальных методов вещественного анализа продемонстрирована на примере исследований по уточнению характера взаимодействия компонентов солевых плавов.

**Салюлев Александр Борисович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Область научных интересов:** термодинамика, структура солевых расплавов и плавов, комплексообразование.

**Автор более 150 научных работ и 4 изобретений.**

**Вовкотруб Эмма Гавриловна** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН.

**Область научных интересов:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых расплавов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

**Автор более 170 научных работ и 6 изобретений.**

**Стрекаловский Виктор Николаевич** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

**Область научных интересов:** инструментальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов и наноматериалов, процессы упорядочения-разупорядочения.

**Автор более 220 публикаций, монографии и 8 изобретений.**

Расплавы и плавы тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами щелочных металлов образуются и используются на разных этапах переработки минерального сырья методами хлорной металлургии. Поэтому важно иметь достоверные сведения о характере взаимодействия солевых компонентов, поскольку от этого напрямую зависит надежность проектирования новых технологических процессов и эффективность действующих. Диаграммы плавкости бинарных систем  $MCl_4$ – $MeCl$  ( $M$ –Zr, Hf;  $Me$  – щелочной металл) уже неоднократно исследовали, преимущественно методом ДТА [1–4]. Однако только в двух работах при помощи тензиметрического [3] и спектроскопического [5] методов было показано, что кроме давно известных двойных соединений вида  $Me_2[MCl_6]$  возможно образование комплексов иного состава:  $NaCl \cdot 2ZrCl_4$  [3] и  $Cs[Zr_2Cl_9]$  [5].

На примере исследования вещественного состава реакционноспособных образцов – плавов  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  с  $NaCl$  и  $LiCl$  в настоящей работе показана эффективность использования современного прямого неразрушающего структурочувствительного аналитического метода – лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния для уточнения специфики взаимодействия солевых компонентов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали  $NaCl$  и  $LiCl$  марки х.ч тщательно высушенные и очищенные методом зонной плавки.  $ZrCl_4$  (ос.ч) и  $HfCl_4$  (ч) трехкратно возгоняли в вакууме и в атмосфере чистого гелия. Плавы разных составов (0–100 мол.%  $ZrCl_4$  или

HfCl<sub>4</sub>) получали, сплавляя соли в вакуированных запаянных кварцевых ампулах при 440-470°C в течение 3-4 часов под давлением паров соответствующего тетрахлорида 25-50 атм с последующим медленным охлаждением.

Для исключения побочного воздействия кислорода и влаги воздуха анализируемые реакционноспособные образцы (солевые плавы) исследовали непосредственно в реакционных запаянных ампулах в макрокамере спектрометра "Microprobe MOLE" (ионизированный аргоновый лазер мощностью до 600 мВт с длиной волны 514,5 нм) [6]. Отдельные образцы, приготовленные дополнительно другим способом (будет сообщено ниже) исследовали под микроскопом Рамановского микроскопа-спектрометра U1000 "Renishaw", Великобритания (Ar<sup>+</sup>-лазер, λ=514,5 нм, мощность 100 мВт, объектив x20, x50).

### Результаты и их обсуждение

В спектрах КР плавленых на основе хлоридов натрия или лития, содержащих не более 33,3 мол.% ZrCl<sub>4</sub> или HfCl<sub>4</sub>, когда последние нацело связаны в прочные комплексные соединения Na<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>], Na<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>], Li<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] и Li<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>] [1-4], присутствуют лишь линии ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub> и ν<sub>5</sub> октаэдрических группировок [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (табл. 1), поскольку кристаллические хлориды натрия и лития спектров КР первого порядка не имеют [7]. Примеры спектров даны на рис. 1 и 2. Линии валентных колебаний ν<sub>1</sub> и ν<sub>2</sub> лежат вблизи 330 и 260 см<sup>-1</sup> и имеют соответственно высокую и очень низкую интенсивность, а линии деформационного колебания ν<sub>5</sub> находятся в области 170 см<sup>-1</sup> [7-9]. Они расщеплены на 2-3 компоненты вследствие отклонения симметрии группировок [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> от строго октаэдрической.

В диапазоне концентраций от 33,3 до 100 мол.% ZrCl<sub>4</sub> или HfCl<sub>4</sub> их диаграммы плавкости с хлоридами натрия и лития, согласно большинству проведенных исследований [1-4], отвечают псевдобинарным системам Na<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]-ZrCl<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]-ZrCl<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]-HfCl<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]-HfCl<sub>4</sub> эвтектического типа. Поэтому спектры КР солевых плавленых должны представлять собой суперпозицию линий соответствующих соединений: Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] (табл. 1) и MCl<sub>4</sub> (табл. 2). Напомним, что тетрахлориды циркония и гафния (MCl<sub>4</sub>) в твердом состоянии имеют полимерное строение, в котором искаженные октаэдры ZrCl<sub>6</sub> или HfCl<sub>6</sub> (симметрия C<sub>2h</sub>) связаны двойными мостиками из атомов хлора попарно между собой в зигзагообразные цепочки.

Таблица 1

Колебательные частоты (ν, см<sup>-1</sup>) в спектрах КР группировок [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в комплексных соединениях Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] (Me—Na, Li; M—Zr, Hf)

Соединение	ν <sub>1</sub>	ν <sub>2</sub>	ν <sub>5</sub>	Соединение	ν <sub>1</sub>	ν <sub>2</sub>	ν <sub>5</sub>
Na <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	327	260	185, 160, 133	Na <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	334	270	175, 164
Li <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	330	оч. слаб.	187, 177	Li <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	332	оч. слаб.	190, 178

Таблица 2

Колебательные частоты (ν, см<sup>-1</sup>) в спектрах КР кристаллических ZrCl<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub>

Соединение	Отнесение частот [5, 10]						
	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>
ZrCl <sub>4</sub>	412	394	310	284	221	143	134
HfCl <sub>4</sub>	396	371	299	289	233	147	127

Для псевдобинарной системы Li<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]-ZrCl<sub>4</sub> в спектрах КР действительно одновременно присутствуют

полосы соединений Li<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] и ZrCl<sub>4</sub> (рис. 1).

Таблица 3

Колебательные частоты (ν, см<sup>-1</sup>) в спектрах КР группировок [Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> и [Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> в комплексных соединениях Me[M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] (Me—Cs, Na, Li; M—Zr, Hf)

Соединение	Отнесение частот [5, 11]				
	ν <sub>1</sub> (A' <sub>1</sub> )	ν <sub>2</sub> (A' <sub>1</sub> )	ν <sub>9</sub> (E')	ν <sub>15</sub> (E''), ν <sub>11</sub> (E')	ν <sub>16</sub> (E''), ν <sub>12</sub> (E')
Cs[Zr <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ] [5]	383	306	251	172, 156	128, 122
Na[Zr <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	387	317	257	160	126
Na[Hf <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	372	319	259	161, 150	127
Li[Hf <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	370	321	263	160, 151	127

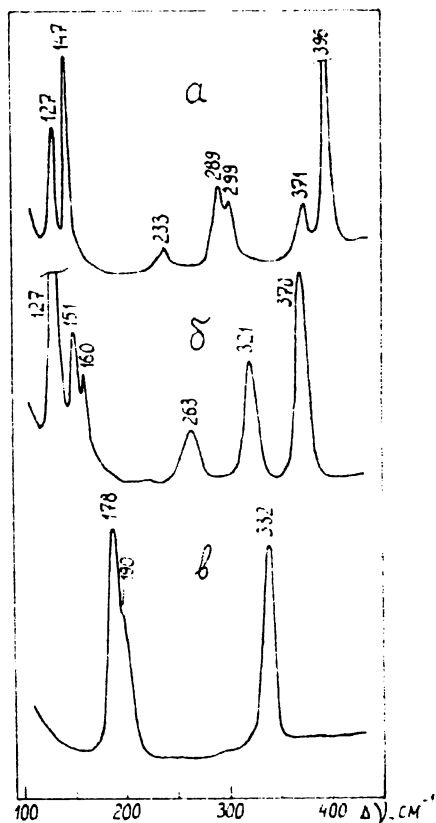


Рис.1. Спектры КР плавов  $\text{LiCl-ZrCl}_4$ , содержащих: а – 100, б – 66,7 и в – 33,3 мол.%  $\text{ZrCl}_4$  и имеющих вещественный состав: а –  $\text{ZrCl}_4$ , б –  $\text{ZrCl}_4 + \text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]$ , в –  $\text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]$

Однако во всех остальных рассматриваемых системах для составов с 66,7 мол.%  $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$  в спектрах наблюдается специфический набор колебаний (табл. 3 и рис. 2) при отсутствии линий соединений  $\text{Me}_2[\text{MCl}_6]$  и  $\text{MCl}_4$ .

Это может свидетельствовать об образовании новых хлорокомплексов с мольным соотношением  $\text{MeCl}$  к  $\text{MCl}_4$  1:2. В диапазоне составов от 33,3 до 66,7 мол.%  $\text{MCl}_4$  спектральная картина представляет собой суперпозицию полос хлорокомплекса  $\text{Me}_2[\text{MCl}_6]$  и нового соединения, а для интервала концентраций от 66,7 до 100 мол.%  $\text{MCl}_4$  – суперпозицию линий кристаллического  $\text{MCl}_4$  и нового соединения. В работе [5] был зарегистрирован спектр КР хлорокомплекса  $\text{Cs}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]$  и сделано отнесение колебательных частот в предположении, что это соединение содержит комплексные анионы  $[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]^-$  (симметрии  $D_{3h}$ ), в которых две октаэдрические группировки  $\text{ZrCl}_6$  сочленены попарно между собой через общую грань тремя галогенными мостиками. Поскольку спектры КР предполагаемых новых комплексных соединений (с мольным соотношением  $\text{MeCl}$  к  $\text{MCl}_4$  1:2), зафиксированные нами, очень похожи на спектр  $\text{Cs}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]$  (табл. 3), есть основания полагать, что  $[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]^-$  и  $[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^-$  при этом сохранялись (кро-

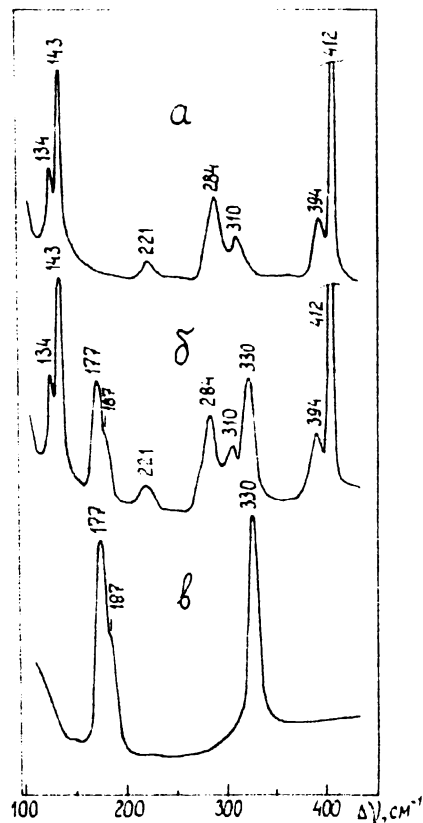


Рис.2. Спектры КР плавов  $\text{LiCl-HfCl}_4$ , содержащих: а – 100, б – 66,7 и в – 33,3 мол.%  $\text{HfCl}_4$  и имеющих вещественный состав: а –  $\text{HfCl}_4$ , б –  $\text{Li}[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$  и в –  $\text{Li}_2[\text{HfCl}_6]$

ме плавов в системе  $\text{LiCl-ZrCl}_4$ , в которой комплекс  $\text{Li}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]$  не образуется). Для плавов, содержащих менее 66,7 мол.% тетрахлорида,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  практически не отгонялись, а спектры КР плавов (суперпозиция линий группировок  $[\text{MCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^-$ ) оставались неизменными. Эти дополнительные исследования, проведенные с привлечением метода КР-спектроскопии, свидетельствуют о действительном понижении летучести кристаллических  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  после их взаимодействия в солевых плавах с хлоридами натрия и лития, что подтверждает сделанные выше предположения об образовании комплексных соединений  $\text{Na}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]$ ,  $\text{Na}[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$  и  $\text{Li}[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$ .

Существование хлорокомплекса  $\text{Li}[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$  при отсутствии  $\text{Li}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]$  согласуется с известной общей тенденцией несколько большей склонности  $\text{HfCl}_4$  к комплексообразованию в безводных системах по сравнению с  $\text{ZrCl}_4$  [1,2,12]. Возможно, что фактор наличия или отсутствия комплексного соединения удастся использовать для разделения гафния и циркония, что является одновременно важной и сложной технологической задачей [1,2,12].

Нами проведена еще одна серия опытов. В ней тетрахлориды циркония и гафния, полученные

по реакции высокочистых металлов с сухим хлором, перегоняли в токе  $\text{Cl}_2$  в кварцевые капилляры, в которых находился предварительно тонко измельченный и тщательно осушенный хлорид натрия марки ос. ч. Все описанные операции осуществляли в цельнопаянной кварцевой аппаратуре. Порошкообразный  $\text{NaCl}$  в капиллярах прогревали в атмосфере паров

$\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$ , при этом соли частично плавилась. Капилляры откачивали и запаивали с обоих концов. Затем солевые образцы исследовали локально на выбранных микроучастках под микроскопом спектрометра "Renishaw U1000" непосредственно через стеклянные стенки капилляров. На разных микроучастках гетерогенных образцов в спектрах КР были выявлены ли-

нии тех же самых соединений:  $\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{Cl}_9]$  и  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4$  с теми же колебательными частотами и соотношением интенсивностей линий, какие были зафиксированы нами для однородных пластов тех же солей заданного состава. Следовательно, результаты вещественного анализа, полученные для разных серий опытов, в которых отличались как условия синтеза, так и регистрация спектров и взяты различные исходные реагенты качественно взаимно согласуются.

Таким образом, проведенные исследования по взаимодействию тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами натрия и лития, сопровождаемые периодически спектроскопическим контролем, позволили существенно дополнить имевшиеся знания о составе солевых пластов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шека И.А. Химия гафния /И.А.Шека, К.Ф.Карлышева. Киев: Наукова думка, 1972. 456 с.
2. Металлургия циркония и гафния /Под ред. Л.Г.Нехамкина. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
3. Howell L.J. Phase diagram and vapor pressure in the systems  $\text{NaCl-ZrCl}_4$ ,  $\text{KCl-ZrCl}_4$  and  $\text{NaCl-KCl}$  (1:1 mol.)- $\text{ZrCl}_4$ . /L.J.Howell, R.C.Sommer, H.H.Kellogg //J. Metals. 1957. V.209, N1. P.193-200.
4. Коршунов Б.Г. Галогенидные системы: Справочник /Б.Г.Коршунов, В.В.Сафонов. М.: Металлургия, 1984. 304 с.
5. Photiadis G.M. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{CsCl}$  mixtures /G.M.Photiadis, G.N.Papatheodorou //J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. N10. P.981-989.
6. Стрекаловский В.Н. Методические приемы вещественного анализа гетерогенных реакционных образцов с помощью спектроскопии КРС /В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб, А.Б.Салюлев //Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №4. С.334-338.
7. Применение спектров комбинационного рассеяния: Пер. с англ. /Под ред. А.Андерсона. М.: Мир, 1977. 586 с.
8. Rak J. Theoretical studies on structure, thermochemistry, vibrational spectroscopy, and other features of  $\text{ZrX}_6^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): Coulombic energy in inorganic and organic hexahalogenozirconates /J.Rak, M.Gutowski, P.Dokurno et al. //J.Chem. Phys. 1994. V.100, N8. P. 5811-5820.
9. Gutowski M. Theoretical studies on the structure, thermochemistry, vibrational spectroscopy, and other features of  $\text{HfX}_6^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Electrostatic energy in hexahalogenohafnates /M.Gutowski, J.Rak, P.Dokurno et al. //Inorg. Chem. 1994. V.33, N26. P.6187-6193.
10. Taylor R.C. Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis for crystalline zirconium tetrachloride and tetrabromide /R.C.Taylor, E.M.Larsen, D.R.Taylor //J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V.43, N2. P.293-298.
11. Black J.D. Polarized infrared and Raman studies of some tri- $\mu$ -chloro-bis (trichlorochromate (III)) single crystals and normal-coordinate analysis of the  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  ion /J.D.Black, J.T.R.Dunsmuir, I.W.Forrest et al. // Inorg. Chem. 1975. V.14, N6. P.1257-1262.
12. Чекмарев А.М. Особенности комплексохимического поведения ионов циркония и гафния //Координац. химия. 1981. Т.7, №6. С.819-852.

\* \* \* \* \*

#### THE INVESTIGATION OF INTERACTION OF ZIRCONIUM AND TETRACHLORIDES WITH SODIUM AND LITHIUM CHLORIDES BY RAMAN SPECTROSCOPY

A.B.Salyulev, E.G.Vovkotrub, V.N.Strekalovsky

*The efficiency Raman spectroscopy (how one from universal analytical technique for identification and analysis of substances) is demonstrated on the example studies of the interaction of salt fusions components.*